

Application Number 00125934
Applicant(s) Name Xinan Chemical Group Co Ltd, Zhejiang
Publication Number 1340508

Title Process for synthesizing ammonium glyphosphonate

Abstract

A process for synthesizing ammonium glyphosphonate includes adding alcohol, ether, arylhydrocarbone and alkylhydrocarbon or organic solvent-water mixture to reactor, adding glyphosate and ammonia gas, reaction at 10-50 deg.c for 2-8 hr, then cooling to 15-20 deg.C, taking the precipitated crystal, and drying to obtain ammonium glyphosphonate; returning mother liquid to the system for reusing it 6-15 times, and distilling the last mother liquid to obtain ammonium glyphosphonate. Its advantages include simple process, high quality and high yield.

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07F 9/38

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00125934.2

[43] 公开日 2002 年 3 月 20 日

[11] 公开号 CN 1340508A

[22] 申请日 2000.8.31 [21] 申请号 00125934.2
[71] 申请人 浙江新安化工集团股份有限公司
地址 311600 浙江省建德市新安江镇大桥路 93 号
[72] 发明人 胡跃华 周曙光
黎显文 鲍 敏
钱文飞 陈志明
叶世胜 管志刚

[74] 专利代理机构 浙江省专利事务所
代理人 梁寅春

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 草甘膦酸铵合成工艺

[57] 摘要

草甘膦酸铵合成工艺,在反应器中加入溶剂醇、醚、芳烃、烷烃或水含量小于 25% (W/W) 的有机溶剂-水混合液,并加入草甘膦和氨气于 10~50℃ 反应 2~8 小时后,使反应液冷却至 15~20℃ 取出其中析出的结晶物,此结晶物经干燥得产物草甘膦酸铵,取出结晶物的母液返回作溶剂继续下批反应,如此循环套用 6~15 批次,最后一批母液经蒸馏处理,取出其中的草甘膦酸铵。本发明用于生产水溶性草甘膦类除草剂,其工艺简单,产品质量稳定,收率高。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权利要求书

1、草甘膦酸铵合成工艺，其特征是在反应器中加入有机溶剂、草甘膦和氨气于 $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ 反应 $2\sim 8$ 小时后，使反应液冷却取出其中析出的结晶物，此结晶物经干燥得产物草甘膦酸铵。

2、如权利要求 1 所述的草甘膦酸铵合成工艺，其特征是将取出结晶物的母液返回作溶剂继续下批所述的反应。

3、如权利要求 2 所述的草甘膦酸铵合成工艺，其特征是母液返回作溶剂循环套用 $6\sim 15$ 批次，最后一批母液经蒸馏处理，取出其中的草甘膦酸铵。

4、如权利要求 1、2 或 3 所述的草甘膦酸铵合成工艺，其特征是所述的溶剂为醇、醚、芳烃、烷烃或水含量小于 25% (W/W) 的有机溶剂-水混合液。
organic solvents less than 25% (w/w)

5、如权利要求 1、2 或 3 所述的草甘膦酸铵合成工艺，其特征是所述的溶剂为甲醇、乙醇、石油醚、甲苯、二甲苯或环己烷。

6、如权利要求 4 所述的草甘膦酸铵合成工艺，其特征是反应温度为 $20\sim 40^{\circ}\text{C}$ ，反应时间为 $2.5\sim 4$ 小时。

7、如权利要求 6 所述的草甘膦酸铵合成工艺，其特征是反应后使反应液冷却至 $15\sim 20^{\circ}\text{C}$ ，取出其中的结晶物。

reaction cooled to $15\sim 20^{\circ}\text{C}$

草甘膦酸铵合成工艺

本发明涉及草甘膦酸盐的制备，特别是草甘膦酸铵的制备。

草甘膦是一种高效、广谱、低毒、内吸、安全的有机磷芽后防草剂。因其具有良好的内吸传导性能，对多种深根恶性杂草的防除非常有效，在农、林、牧、园等方面应用前景广阔。该产品是目前国际上最大吨位的农药品种之一。

目前国内草甘膦类防草剂中有 10%草甘膦水剂，41%草甘膦异丙胺盐水剂，62%草甘膦异丙胺盐水剂和 30%草甘膦可溶性粉剂等制剂。随着国内外草甘膦产品规模不断扩大，质量不断提高，竞争日趋激烈，草甘膦制剂产品开发转向高含量、无污染化方向发展。由草甘膦合成草甘膦铵盐，加工成可溶性粉剂产品，具有药效高、运输仓储成本低、使用方便、对环境污染少等优点。

申请号 96196134.1，公开号 CN 1192743A 的发明专利申请公开说明书披露了以草甘膦酸与氢氧化氨水溶液（氨水）反应制备草甘膦酸铵的方法。由于氨水含大量水，故该法工艺较复杂，在氨水加入的整个过程中须连续干燥，以维持适当的水份含量，并需严格控制氨水加入速率，保证系统内驱除水份速率比引入水份速率快，由此需定时取样分析测定水份含量，且产物还需干燥处理。

申请号 96196133.3，公开号 CH 1192742A 的发明专利申请公开说明书披露了以草甘膦酸与无水氨气反应制备草甘膦酸铵的方法，该法需采用“自动清洗型”反应器，要求反应器内所设“推进器”保持精密尺寸，能连续刮除器壁上沉积的产物，否则在器壁上形成固体衬里，会影响反应热移去。且要严格控制氨气加入速度，保证氨气与草甘膦酸以完全均匀分散的方式引入到反应器中，氨气入口不当易形成入口的污塞及生成聚块状固体，产品必须加以烘干粉碎。

由本申请人提出的 99119971.5 号专利申请采用草甘膦和液氨反应制备草甘膦酸铵，要求反应在压力釜中进行。

本发明的目的在于为克服上述缺陷，提供一种工艺简单，产品质量稳定、收率高，可在较低压力下反应的草甘膦酸铵合成工艺。

本发明草甘膦酸铵合成工艺，其特殊之处是在反应器中加入有机溶剂、草甘膦和氨气于 10~50℃ 反应 2~8 小时 后，使反应液冷却取出其中析出的结晶物，此结晶物经干燥得产物草甘膦酸铵。

Reaction
temperature
10-50°C
for 2-8 hrs

取出结晶物后的母液含有溶剂及少量草甘膦酸铵，此母液可返回作溶剂继续下批反应，同时补充适量溶剂以补足部分母液损失所致溶剂的不足。

所述的母液可返回作溶剂循环套用 6~15 批次，最后一批母液经蒸馏处理，取出其中的草甘膦酸铵。

organic solvent
methanol,
ethanol
etc.

本发明所述的溶剂为醇、醚、芳烃、烷烃或水含量小于 25% (W/W) 的有机溶剂-水混合液。

所述的溶剂优选为甲醇、乙醇、石油醚、甲苯、二甲苯或环己烷。

本发明优选的反应温度为 20~40℃，反应时间为 2.5~4 小时。

本发明反应后可将反应液冷却至 15~20℃，取出其中的结晶物。

所取出的结晶物，可用托盘烘干机、回转双锥干燥器或沸腾床烘干机实行干燥，移走的溶剂经冷凝回收后可再利用。

本发明由于是在有机溶剂中用草甘膦和氨气进行反应合成草甘膦酸铵，反应可在常温、常压或 0-0.5MPa 压力下进行，故反应工艺简单，操作简便，运行成本低，经试验、测定表明，本发明产品收率可达 97% 以上；本发明同时具有产品分离、干燥容易的特点。

Product
yield
97%

下面以实施例具体说明本发明的合成工艺。

实施例 1 取 170g 草甘膦原粉（纯度 95%），投入 1000ml 四口烧瓶中，于其中注入 500ml 甲醇，搅拌状态下通入摩尔数为

草甘膦的 1~2 倍的氨气，控制反应温度为 25℃左右，搅拌反应 3 小时后，使反应液冷却至 20℃，抽滤取出析出的结晶物，此结晶物经烘干得产品草甘膦酸铵。

实施例 2 试验过程和设备同例 1，反应前于体系内另加 100g 水。

实施例 3 试验过程和设备同例 1，用工业乙醇代替甲醇作溶剂。

实施例 4 试验过程和设备同例 1，用石油醚（沸点 90℃）代替甲醇作溶剂。

实施例 5 试验过程和设备同例 1，用甲苯代替甲醇用溶剂。

实施例 6 试验过程和设备同例 1，用二甲苯代替甲醇用溶剂。

实施例 7 试验过程和设备同例 1，用环己烷代替甲醇作溶剂。

实施例 8 在例 1 基础上，用回收的母液用溶剂返回进行下批反应。

实施例 9 过程和设备同例 8，母液返回循环利用不少于 5 次，每次利用时补充适量甲醇至溶剂达 500ml。

下表给出以上实施例产品纯度（重量百分数）与收率，收率以草甘膦（纯度 95%）计。

实施例	草甘膦酸铵 (%)	收率 (%)
1	94.65	98.0
2	94.76	97.8
3	94.54	97.5
4	94.76	98.0
5	95.0	98.5
6	94.43	98.3
7	94.62	98.1
8	94.62	97.9
9	94.55	98.1

实施例 10 过程和设备同例 1~例 9 任何一例，反应温度改为 10℃，反应时间改为 10 小时。

实施例 11 过程和设备同例 1~例 9 任何一例，反应温度改为 15℃，反应时间改为 8 小时。

实施例 12 过程和设备同例 1~例 9 任何一例，反应温度改为 20℃，反应时间改为 5 小时。

实施例 13 过程和设备同例 1~例 9 任何一例，反应温度改为 30℃，反应时间改为 3 小时。

实施例 14 过程和设备同例 1~例 9 任何一例，反应温度改为 35℃，反应时间改为 2.5 小时。

实施例 15 过程和设备同例 1~例 9 任何一例，反应温度改为 40℃，反应时间改为 2.5 小时。

实施例 16 过程和设备同例 1~例 9 任何一例，反应温度改为 50℃，反应时间改为 2 小时。

实施例 17 过程和设备同例 1~例 9 任何一例，反应前体系内另加水 50g，反应温度为 20~40℃中任何一温度，反应时间为 2~8 小时中任何一时间。

经测试表明，本发明产品质量稳定，实施例 10~17 产品纯度及收率与例 1~例 9 的基本相同。

DERWENT-ACC-NO: 2002-529735

DERWENT-WEEK: 200615

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Process for synthesizing ammonium
glyphosphonate includes adding alcohol, ether,
arylhydrocarbonyl and alkylhydrocarbon or organic solvent-water,
followed by glyphosate and ammonia gas

INVENTOR: HU, Y; LI, X ; ZHOU, S

PATENT-ASSIGNEE: XINAN CHEM IND CO LTD ZHEJIANG[XINAN]

PRIORITY-DATA: 2000CN-0125934 (August 31, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
CN 1165541 C	September 8, 2004	N/A
000 C07F 009/38		
CN <u>1340508</u> A	March 20, 2002	N/A
000 C07F 009/38		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
CN 1165541C	N/A	2000CN-0125934
August 31, 2000		
CN 1340508A	N/A	2000CN-0125934
August 31, 2000		

INT-CL (IPC): C07F009/38

ABSTRACTED-PUB-NO: CN 1340508A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A process for synthesizing ammonium glyphosphonate includes adding alcohol, ether, arylhydrocarbonyl and alkylhydrocarbon or organic solvent-water mixture to reactor, adding glyphosate and ammonia gas, reaction at 10-50 degree

C for 2-8 hr, then cooling to 15-20 degree C, taking the precipitated crystal,
and drying to obtain ammonium glyphosphonate; returning mother liquid to the
system for reusing it 6-15 times, and distilling the last mother liquid to
obtain ammonium glyphosphonate. Its advantages include simple process, high
quality and high yield.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PROCESS SYNTHESIS AMMONIUM ADD ALCOHOL ETHER ORGANIC
SOLVENT WATER
FOLLOW GLYPHOSATE AMMONIA GAS

DERWENT-CLASS: C01

CPI-CODES: C05-B01G; C05-B01M; C05-B02A4; C11-B; C11-C01C; C14-T;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2002-149956